

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008911

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/06
B22F 1/02
C08K 9/04
C08L101/00
H01F 1/053
H01F 1/08

(21)Application number : 2000-188205

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.06.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO MUNEO

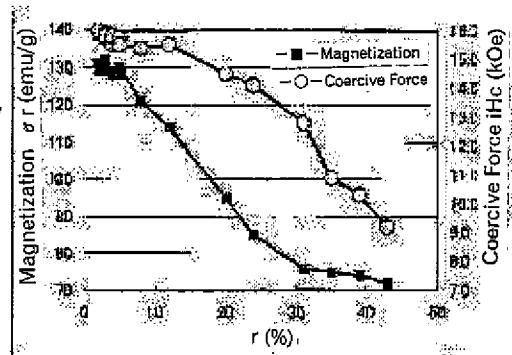
KUME MICHIIYA
ICHINOMIYA TAKAHARU

(54) SURFACE TREATING METHOD OF RARE EARTH-IRON-NITROGEN MAGNETIC POWDER, AND PLASTIC MAGNET FORMED OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve both rare earth-iron-nitrogen magnetic powder and plastic magnet, formed of the same in acid resistance, weather resistance, and magnetic properties.

SOLUTION: In a surface treatment method of coating the particle surface of rare earth-iron-nitrogen magnetic power with a phosphoric compound, for a reaction occurring between rare earth-iron-nitrogen magnetic power and the phosphoric compound, phosphoric compound having a rate of change r of 5% or below is selected, where a rate of change r (%) is defined by the equation $r\% = (\text{pH}(5)-2)/2 \times 100$, where pH(5) denotes that pH is the pH of slurry, after five minutes have elapsed, when 5 g of magnetic powder is mixed into 10 g of a phosphoric compound water solution that is so compounded to set its pH (negative value of the logarithm of hydrogen ion concentration) equal to 2. In this case, 0.05 to 3 ptws.wt. of the phosphoric compound whose pH is less than 5 when dissolved in water, is mixed as a P source into 100 pts.wt. of the magnetic powder.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8911

(P2002-8911A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 F 1/06		B 22 F 1/02	E 4 J 00 2
B 22 F 1/02			C 4 K 01 8
C 08 K 9/04		C 08 K 9/04	5 E 04 0
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	
		H 01 F 1/08	A
	審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 10 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-188205(P2000-188205)	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県河南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成12年6月22日(2000.6.22)	(72)発明者	山本 宗生 徳島県河南市上中町岡491番地100 日亜化 学工業株式会社内
		(72)発明者	久米 道也 徳島県河南市上中町岡491番地100 日亜化 学工業株式会社内
		(72)発明者	一ノ宮 敏治 徳島県河南市上中町岡491番地100 日亜化 学工業株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類一鉄一窒素系磁粉の表面処理方法及びそれを用いたプラスチック磁石

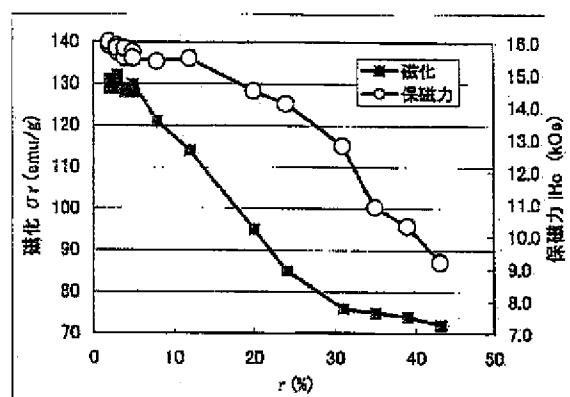
(57)【要約】

【目的】 希土類一鉄一窒素系磁性粉末及びそれを使用したプラスチック磁石の耐酸化性、耐候性、磁気特性等を改良する。

【構成】 希土類一鉄一窒素系磁粉の粒子表面をリン酸系化合物で被覆する表面処理方法において、希土類一鉄一窒素系磁粉とリン酸系化合物との間の反応について次式で定義される変化率 r が 5% 以下となるリン酸系化合物を選択し、該リン酸系化合物を水に溶解した際に示す pH が 5 未満であるリン酸系化合物水溶液を、リン酸系化合物のリン酸由来する P として、該磁粉 100 重量部に対し 0.05 ~ 3 重量部の範囲となるように該磁粉に混合することを特徴とする希土類一鉄一窒素系磁粉の表面処理方法。

$$\text{変化率} (\%) r = (pH(5) - 2) / 2 \times 100$$

但し、pH(5)は、pHの値（水素イオン濃度の対数の負の値）が 2 となるように調製されたリン酸化合物水溶液 1.0 g に磁性粉末 5 g を混合して 5 分経過した後に示すスラリーの pH の値である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類一鉄一窒素系磁粉の粒子表面をリン酸系化合物で被覆する表面処理方法において、希土類一鉄一窒素系磁粉とリン酸系化合物との間の反応について次式で定義される変化率 r が5%以下となるリン酸系化合物を選択し、該リン酸系化合物を水に溶解した際に示すpHが5未満であるリン酸系化合物水溶液を、リン酸系化合物のリン酸に由来するPとして、該磁粉100重量部に対し0.05~3重量部の範囲となるように該磁粉に混合することを特徴とする希土類一鉄一窒素系磁粉の表面処理方法。

$$\text{変化率} (\%) r = (pH(5) - 2) / 2 \times 100$$

但し、pH(5)は、pHの値（水素イオン濃度の対数の負の値）が2となるように調製されたリン酸化合物水溶液10gに磁性粉末5gを混合して5分経過した後に示すスケリーのpHの値である。

【請求項2】 前記リン酸化合物は、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、イソデシルリン酸、ブチルリン酸、モノイソプロピルリン酸、プロピルリン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、ヒドロキシメチルアクリレートアシドホスフェート、ヒドロキシメチルメタクリレートアシドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)アクリレートアシドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシドホスフェートの群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の希土類一鉄一窒素系磁粉の表面処理方法。

【請求項3】 前記希土類一鉄一窒素系磁粉にリン酸化合物を混合した後、真空排気による乾燥、酸素を含む雰囲気において加熱することを特徴とする請求項1に記載の希土類一鉄一窒素系磁粉の表面処理方法。

【請求項4】 請求項1に記載される表面処理方法により得られる希土類一鉄一窒素系磁粉と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー等の少なくとも1種を混合したことを特徴とするプラスチック磁石。

【請求項5】 初期減磁率は1%以下であることを特徴とする請求項4に記載のプラスチック磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、希土類一鉄一窒素系の磁粉のリン酸化合物による被覆方法に関し、磁性粉末の耐熱性、磁気特性等を改善する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック磁石はボンド磁石とも呼ばれ、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂や、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂をバインダーとしてこれに磁粉（磁性粉末）を混合し必要な処理を施して成形したものである。

いられてきたが、近年結晶磁気異方性の高い希土類磁石の微粉末を磁性粉末として用いられるようになった。

【0003】 プラスチック磁石の製造に関して、磁粉と樹脂との混練時あるいは成型時に高温に曝される。希土類磁石粉末はフェライトとは異なり金属合金であり、しかも構成成分に希土類元素を含んでいたために非常に酸化されやすい。それで製造工程中で容易に酸化され、その結果得られる希土類プラスチック磁石の磁気特性が著しく劣化するという極めて重大な問題があった。

【0004】 このような問題に対し、リン酸又はリン酸塩化合物を希土類磁石粉末に被覆することで耐熱性を向上させる技術が、特開昭60-240105号公報、特開昭61-253302、特開昭63-28109号公報、特開平11-135314号公報、及び特開2000-58312号公報、に開示される。しかし、これらリン酸塩の被膜は磁性粉末との接着性、被膜の緻密さ等において十分でない。特に比表面積の大きな希土類一鉄一窒素系磁性粉末の被覆には不十分であり、これを用いたプラスチック磁石の磁気特性の改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は上述した問題を解決することを目的とし、希土類一鉄一窒素系磁性粉末を使用したプラスチック磁石の耐酸化性、耐候性、磁気特性等を改良することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、リン酸系化合物を磁粉の粒子表面に緻密にしかも接着力よく被覆することが磁粉の安定化につながり、その結果プラスチック磁石の性能を向上できると考え、その被覆方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、希土類一鉄一窒素系磁粉の粒子表面をリン酸系化合物で被覆する表面処理方法において、希土類一鉄一窒素系磁粉とリン酸系化合物との間の反応について次式で定義される変化率 r が5%以下となるリン酸系化合物を選択し、該リン酸系化合物を水に溶解した際に示すpHが5未満であるリン酸系化合物水溶液を、リン酸系化合物のリン酸に由来するP（リン）として、該磁粉100重量部に対し0.05~3重量部の範囲となるように該磁粉に混合することを特徴とする。

$$\text{変化率} r = (pH(5) - 2) / 2 \times 100$$

但し、pH(5)は、pHの値（水素イオン濃度の対数の負の値）が2となるように調製されたリン酸化合物水溶液10gに磁性粉末5gを混合して5分経過した後に示すスケリーのpHの値である。括弧内は5gを意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の希土類一鉄一窒素系の表面処理に使用する磁粉は、 $R_xFe_yN_z$ の組成式で表される希土類鐵窒素系合金粉末において、Rは、1種以上

0.55~0.92、zは0.05~0.15の範囲にある（但し、x+y+zは1を超えない）合金粉末に適用される。希土類元素Rは、特に、Smが磁気特性に優れるので好ましく利用される。RがSmの場合、Sm2Fe17N3を目標組成とする磁粉が磁気特性の上で最も好ましい。磁性体は、このような希土類金属と鉄と窒素からなる合金粉末であって、粉末の平均粒子径が1.0μm以下で、平均粒子径の0.40倍から1.80倍の範囲にある粒子径が、該粉末中に80重量%以上を占めるように調製される。磁気特性、特に保磁力の向上のためには平均粒径は小さい方がよく、残留磁化とのバランスから平均粒径は3μm以下、特に1~2μmが好ましい。

【0009】本発明に使用する磁粉は、希土類一鉄一窒素系磁粉を製造する通常の方法を適用することができる。例えば、希土類金属と鉄を溶融してインゴットとして、インゴットを粉碎し次に窒化する方法、あるいは希土類酸化物粉末と鉄粉末の混合物にCaを混合し高温で加熱して還元拡散を行い、その後窒化する方法、のいずれに対しても本発明の耐熱性、耐酸化性、防錆性、磁気特性改善の効果はあるが、後者の方が本発明の効果において優れている。

【0010】本発明でいうリン酸化合物とは、オルトリン酸に限らず、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等の官能基を化合物中に含む無機化合物あるいは有機化合物であり、水に電離しうる水素をしている。従って、金属リン酸塩は除外されるが、金属リン酸塩の内、金属を一部水素で置換したものは含む。

【0011】上記リン酸化合物の内、本発明に使用可能なのは、希土類一鉄一窒素系磁粉とリン酸系化合物の水溶液の反応が、比較的緩慢に進行するような種類を選択する。すなわち、リン酸化合物を水に溶解し、pHが2となる濃度の水溶液を調製する。この水溶液1.0gに目的の磁粉5gを添加して、5分間混合攪拌した後のpH(pH(5))を測定し、

変化率(%) $r = (pH(5) - 2) / 2 \times 100$
の式で定義される変化率r(%)を算出し、5%未満であるリン酸化合物を本発明の磁粉の処理に使用する。括弧内は5gを意味する。

【0012】このpHの変化率rは次のような意味を持つ。リン酸化合物が水に溶解したとき水素イオンが電離し酸性を示すが、この酸性溶液と磁粉を混合すると水素イオンは磁粉の表面において磁性粉末から電子を受け取り、水素分子(H₂)へ還元される。この還元により磁粉は電子を失い正に帯電し、負の電荷を有するリン酸化合物が磁粉表面に析出する。この還元反応が進行すると処理液の水素イオン濃度は減少するためpHが上昇する。この還元反応の速度が速い場合、上述した反応は短時間で起こり、pHの上昇による変化率rは大きくな

10 【0013】rの値が大きくなるに従いリン酸化合物の析出の速度も大きくなり、析出するリン酸化合物粒子は凝集傾向となる。この凝集の度合いが大きくなると、磁性粉末とリン酸塩の密着性が低下し、磁粉粒子表面の被覆物は粗くなり、その隙間が多くなる結果、リン酸化合物による耐酸化等の効果が減少する。また、リン酸化合物による立体障害により磁粉ボンド磁石作製の配向に大きな配向磁場を要し、さらに凝集の程度が大きくなると磁粉粒子間でも凝集してしまい、配向を困難にする。また、rの値が大きくなると水素の還元反応が急速に進行し、その結果磁性粉末粒子内部までも酸化が進行し、その結果磁性粉末そのものの磁気特性の劣化が起ころる。希土類一鉄一窒素系磁粉は他の希土類磁性粉末に比べて粒径が小さく、すなわち比表面積が大きく反応性は特に大きくなりこの傾向は助長される。図1に種々のリン酸化合物を選択し、rの値と、保磁力、及び残留磁化の関係をプロットした結果を示す。

【0014】従って、本願発明に使用できるリン酸化合物は、変化率rが5%未満であり、これより変化率が大きいと上記したようなリン酸化合物の凝集の程度が大きくなり良くない。

【0015】rが5以下であるリン酸化合物として、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシリリン酸、イソデシルリン酸、ブチルリン酸、モノイソプロピルリン酸、プロピルリン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、ヒドロキシメチルアクリレートアシドホスフェート、ヒドロキシメチルメタクリレートアシドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)アクリレートアシドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシドホスフェートがある。

【0016】これに対して、rが5以上を示すリン酸化合物には、オルトリン酸、モノメチルリン酸、モノエチルリン酸、1-ヒドロキシエチリデン2-ジホスホン酸、亜リン酸、次リン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸がある。

【0017】このように選択したリン酸化合物を水に溶解しpHが5未満であるリン酸化合物水溶液を調製する。pHがこれより高いと、水素イオン濃度は低くなり磁粉表面における水素イオンの還元反応は起こりにくく、その結果リン酸化合物の析出反応は進行しにくく、リン酸化合物による被覆が困難となる。pHが5以上のリン酸化合物水溶液は、例えば、リン酸化合物とアルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属塩の水溶液の場合に相当する。この内でリン酸の電離しうる水素を金属で完全に置換せず一部電離しうる水素が残留してpHが5未満のものは本発明に使用可能である。pHは3以下が好ましく、より好ましいのは2以下である。

【0018】得られたリン酸化合物水溶液に添加する磁粉の量は、リン酸系化合物に含まれるリン酸基のリン酸

量部の範囲となるように該磁粉に混合する。0.05重量部以下の場合、磁性粉末表面の鉄、希土類元素が水素イオンと反応して電離しても、それを安定化するためのリン酸化合物が不足するため、被覆の十分な効果を望めない。また、3重量部以上になると磁性粉末表面に不要なリン酸化合物が析出し、磁性体の充填性が低下する。

【0019】希土類一鉄一窒素系磁粉にリン酸化合物を混合した後、リン酸化合物をさらに安定化するために、真空排気による乾燥、酸素を含む雰囲気において加熱することが効果がある。

【0020】十分に乾燥を行った後、酸素を含む雰囲気中130～300℃の温度で加熱することによりさらに磁性粉末表面の耐熱性は改善される。

【0021】このようにして得られる磁粉を用いプラスチック磁石を作るには、希土類磁石のバインダーとして通常に用いられている樹脂を使用でき、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー等の少なくとも1種または2種以上が使用できる。

【0022】熱可塑性樹脂としては、12-ナイロン、6,12-ナイロン、4,6-ナイロン、6,10-ナイロン、ナイロン6T、ナイロンMXD6、芳香族ナイロン、11-ナイロン、非晶質ナイロン、共重合ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂エチレン系アイオマー樹脂等のアイオマー樹脂、エチレン・アクリル酸エチル共重合体等のEVA樹脂、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体等のアクリロニトリル系樹脂、エチレン酢酸ビニルコポリマー、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂等のポリビニル系樹脂、酢酸纖維素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキシルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・エチルアクリレート樹脂等のアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリブチレンテレフタート、ポリエチレンテレフタート、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニルスルフィド、ポリオキシベンジレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアリルエーテルニトリル、ポリベンゾイミダール、ポリアラミド、ポリエステルアミド、全芳香族アミド、半芳香族ア

クス、スーパーエンジニアリングプラスチックス等の少なくとも1種または2種以上が使用できる。

【0023】熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミド系特殊樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、シリコーン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性フッ素樹脂等の少なくとも1種以上が使用できる。

【0024】エラストマーとしては、天然ゴム、ニトリル・ブチルゴム、ポリイソブレンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、また、エステル系、特殊エステル系エーテル系、カプロラクトン系、アジペート系、カーボネート系、ラクトン系等の熱可塑性ウレタンエラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ニトリル系熱可塑性エラストマー、水添SBS系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーといった熱可塑性エラストマーの少なくとも1種または2種以上が使用できる。

【0025】本発明では、磁性粉末と樹脂との濡れ性、磁石の強度を改善する目的でカップリング剤を使用することができる。カップリング剤は、樹脂の種類に合わせて選定する。

【0026】本発明に使用することができるカップリング剤としては、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチレンジシラザン、 γ -アミニノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシル[3-（トリメトキシル）プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -（3,4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルト

トリメトキシシラン、オレイドプロピルトリエトキシシラン、マーイソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ポリエトキシジメチルシロキサン、ポリエトキシメチルシロキサン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、マーイソシアネートプロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1, 3, 5-*N*-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、*t*-ブチルカルバメートトリアルコキシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のシランカップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピル(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリス(ジオクタチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(トリオクチルホスファイト)チタネート、イソプロピルトリオクチルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)、イソプロピルジメタクリレートイソステアロイルチタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスヘート)エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシリミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤の少なくとも1種または2種以上を使用できる。添加量としては0.01重量%~10重量%である。0.01重量%以下ではカップリング剤の効果が小さく、10重量%以上では、希土類磁性粉末の凝集により、希土類磁石の磁気特性を低下させる。

【0027】本発明では混練および成形の際の熱履歴によるバインダー樹脂の劣化を防止する目的で酸化防止剤を添加できる。酸化防止剤としてはトリエチレングリコール-ビース-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビース-(*n*オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリ[(6-(1, 1, 3,

2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナアミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-ヒドラジン、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、N, N-ジベンザール、N, N-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ハイドロキシハイドロシンナート、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フオスファイト、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネツ、2, 2'-メチレン-ビース-(4メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデン-ビース-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジ-メチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2, 6-ジ-メチルベンジル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、N, N'-ジアリル-*p*-ブエニレンジアミン、ジアウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピエンエート、ペンタエリスリトリル-テトラキス(β -ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンジミダゾール、チオフェニルfosファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フオスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンfosフォナイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジ-*t*-ブチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、ポリ[(6-(1, 1, 3,

ジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5トリアジン縮合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラハイドロフタリミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジヒドロキシ-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、トリルトリアゾールアミン塩、トリルトリアゾールカリウム塩、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ニッケルジブチルジチオカーバメート、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シキルヘキサン、ステレン化フェノール、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、N, N'-ジヒドロキノリン-3-メタクロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 5-ジヒドロキノン、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトベンツイミダゾールカリウム塩、2-メルカプトメチルベ

ニッケル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、1, 3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素、トリブチルチオ尿素、トリス(ノニルフェニル)fosファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、特殊ワックス等が挙げられる。

【0028】これらの酸化防止剤は必要に応じて1種または2種以上で用いられるが、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤の併用によって高い相乗効果が得られる。これらの酸化防止剤は加工温度に於いて安定であり磁性粉末、樹脂その他の添加物との反応性を考慮して適宜選択することが重要である。また、添加量は、磁性粉末とバインダーの組量に対して0.01~5重量%が適当である。酸化防止剤の添加量が5%を越えると溶融状態における滑り性の低下およびボンド磁石の機械的強度の著しい低下をまねくので適当ではない。また、0.01%以下の添加量ではバインダー樹脂に対する酸化防止効果はほとんど現れない。

【0029】本発明では溶融粘度を低下させ、射出成形性を向上させる目的で滑剤を添加できる。使用可能な滑剤としてはパラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、エステルワックス、ポリエチレンワックス、ポリブロピレンワックス、ケトンワックス、カルナウバ、マイクロワックス等のワックス類、ステアリン酸、12-オキシステアリン酸、ラウリン酸、カプリン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム、2-エチルヘキソイン酸亜鉛、安息香酸鉛、バラターシャリープチル安息香酸亜鉛、バラターシャリープチル安息香酸バリウム、ステアリルアシッドホスファイト、マグネシウムステアリルアシッドホスファイト、アルミニウムステアリルアシッドホスファイト、カルシウムステアリルアシッドホスファイト、ジンクステアリルアシッドホスファイト、バリウムステアリルアシッドホスファイト、ジンクベヘニルアシッドホスファイト等の金属石鹼系、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N-N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジイソステアリルイソフタル酸アミド、

11

酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスカプリル酸アミド、ジステアリルアジピン酸アミド、ジオレイルアジピン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-12ヒドロキシステアリルステアリン酸アミド、N-12ヒドロキシステアリルオレイン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の脂肪酸アミド、N-ブチル-N'-ステアリル尿素、N-フェニル-N'-ステアリル尿素、N-ステアリル-N'-ステアリル尿素、キシリレンビスステアリル尿素、トルイレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素等の置換尿素類、2-エチルヘキサン酸セチル、ヤシ油脂肪酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、バーム脂肪酸メチル、牛脂脂肪酸メチル、ミリスチル酸オクチルドデシル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソトリデシル、カプリン酸メチル、ミリスチン酸メチルオレイン酸メチル、オレイン酸イソブチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸オレイル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸ヘキシルデシル、ステアリン酸ステアリル、オレイン酸2-エチルヘキシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ベヘニン酸オクチルドデシル、ベヘニン酸ベヘニル、エルカ酸オクチルドデシル、オレイン酸イソブチル、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート等の脂肪酸エステル、エチレングリコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル類、シリコーンオイル、シリコーングリース等のポリシロキサン類、弗素系オイル、弗素系グリース、含弗素樹脂粉末といった弗素化合物等が挙げられる。これらの滑剤は1種または2種以上使用できるが、添加量が少なすぎる場合は流動性向上の効果が小さく、また多すぎる場合はプラスチック磁石の機械的強度が著しく小さくなり実用に適さなくなる。従つ

10

20

て、添加量は磁性粉末とバインダーの総量に対して0.01~5重量%が好ましい。

【0030】

【実施例】【実施例1~14】磁粉として、Sm₂Fe₁₇N₃(F.S.S.S法による平均粒径、3.0μm)を10kgに対して、リン酸化合物として、ステアリルリン酸、ヒドロキシメチルメタクリレートアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェート、イソデシルリン酸、ラウリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレートアシッドホスフェート、ブチルリン酸、ヒドロキシメチルアクリレートアシッドホスフェート、アミノトリメチレンホスホン酸、モノイソプロピルリン酸、プロピルリン酸をリン酸に由来するPとして、磁粉100重量部に対しそれぞれが1重量部となるような量を計量し、純水20kgに溶解しリン酸化合物水溶液を得る。

【0031】得られたそれぞれのリン酸化合物水溶液と、磁粉10kgを混合し30分間攪拌し、処理溶液を固液分離する。次に、固形分を真空排気可能な加熱容器に仕込み、150℃で2時間真空乾燥する。その後、200℃大気中で2時間加熱し、本発明による実施例1~14のリン酸化合物を被覆した磁粉を得る。これら磁粉について、耐熱特性、防錆性、磁気特性について試験した結果を表1に示す。

【0032】磁粉の磁気特性は、磁粉をパラフィンワックスと共にサンプルケースに詰め、ドライヤーでパラフィンワックスを溶融させてから20kOeの配向磁場での磁化容易軸を揃え、着磁磁場40kOeでパレス着磁した試料を最大磁場20kOeのVSM(振動試料型磁力計)で磁気特性を測定した。

【0033】防錆性は、磁粉を温度35℃、湿度85%の容器に入れて20日間放置した後の錆の発生状況を目視で観察した。

【0034】耐熱特性は、磁粉を加熱容器に入れ大気中250℃で30分間加熱したときの保磁力iHcを加熱前の保磁力iHc(0)に対する百分率として定義した。

【0035】

【表1】

12

13

14

No	リン酸の種類	r (%)	磁化 (emu/g)	保磁力 (kOe)	防錆性	耐熱性 (%)
1	ステアリルリン酸	2	131	15.9	20日後で錆なし	100.00
2	ヒドロキシメチルアクリレートアシッドホスフェート	2	130	16.1	20日後で錆なし	100.00
3	2-ヒドロキシエチルアクリレートアシッドホスフェート	2	129	16.0	20日後で錆なし	100.63
4	イソデシルリン酸	3	130	15.9	20日後で錆なし	100.00
5	ラクリルリン酸	3	129	15.8	20日後で錆なし	99.37
6	2-エチルヘキシリリン酸	3	130	15.9	20日後で錆なし	98.74
7	(2-ヒドロキシエチル)アクリレートアシッドホスフェート	3	129	15.8	20日後で錆なし	100.00
8	7-チルリン酸	4	128	15.7	20日後で錆なし	100.64
9	ヒドロキシメチルアクリレートアシッドホスフェート	4	129	15.5	20日後で錆なし	100.00
10	アミトリメチレンホスホン酸	4	129	15.8	20日後で錆なし	98.73
11	モノイソプロピルリン酸	5	128	15.7	20日後で錆なし	98.73
12	プロピルリン酸	5	130	15.5	20日後で錆なし	98.08

【0036】 [比較例1～5] 磁粉として、Sm2Fe17N3(平均粒径=10μm)を10kgに対して、リン酸化合物として、モノエチルリン酸、モノメチルリン酸、3リン酸、2リン酸、次リン酸、1-ヒドロキシエチリデン-ジホスホン酸、亜リン酸、オルトリン酸を選択する以外、実施例と同様にしてリン酸化合物を被覆した*

* 磁粉を得る。これら磁粉について、耐熱特性、防錆性、磁気特性について試験した結果を表2に示す。磁気特性をVSMにより測定した結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

No	リン酸の種類	r (%)	磁化 (emu/g)	保磁力 (kOe)	防錆性	耐熱性 (%)
1	モノエチルリン酸	8	121	15.4	20日後で錆なし	98.05
2	モノメチルリン酸	12	114	15.5	19日後に錆発生	96.77
3	3リン酸	20	95	14.5	15日後に錆発生	95.17
4	2リン酸	24	85	14.1	12日後に錆発生	93.62
5	次リン酸	31	76	12.8	8日後に錆発生	90.63
6	1-ヒドロキシエチリデン-11-ジホスホン酸	35	75	10.9	5日後に錆発生	86.24
7	亜リン酸	39	74	10.3	4日後に錆発生	82.52
8	オルトリン酸	43	72	9.2	1日後に錆発生	77.17

【0038】 このようにして得られたリン酸化合物処理を施したSm2Fe17N3磁粉を300gに、3gのテトラメトキシシランと、1gの水を添加してミキサで混合する。その混合物を真空中200℃で加熱して、粒子表面に酸化珪素膜を形成する。次に、シランカップリング剤γ-アミノプロピルトリエトキシシラン1.5gと、エタノールと水を10:1に混合した液3.6gを噴霧添加して、ミキサで窒素ガス中1分間混合する。次に、磁粉を取り出し、減圧下90℃で30分間加熱処理することで、カップリング処理された磁粉を得る。

【0039】 このようにして得られた実施例及び比較例のSm2Fe17N3系磁粉9.2重量部に対し、樹脂として、1.2ナイロン(ダイセルヒュルス製A1709P)を3.0重量部、及び共重合ナイロン(エムス・ジャパン(株)製グリロンC)を3.0重量部を添加(樹脂比=5:5)し、これに、酸化防止剤として、N,N-ビス{3-(3,5-ジ-terブチル-4-ヒドロキシフ

を0.5重量部、滑剤として、m-キシリレンビスステアリン酸アミドを0.5重量部を加え、ミキサで5分間混合したものを2軸混練機により220℃で混練してコンパウンド・ペレットを得る。

【0040】 得られたコンパウンドを配向磁場7kOe、ノズル及びシリンドー温度を210℃に保持して射出成形し、10φx7tのアキシャル配向・柱状ボンド40磁石成形体を成形する。得られたボンド磁石成形体を4Tで着磁後、B Hトレーサ(理研電子製、BHU-6020)で磁気特性を測定した結果を表3に示す。

【0041】 本発明により得られた希土類-鉄-窒素系プラスチック磁石の残留磁化Brは7.6kG以上で、保磁力BHcは15.2kOe以上、初期減磁率は1%以下のものが得られた。これに対し比較例は3%以上であり、本発明の初期減磁率の改善効果は特に顕著である。

【0042】

No	B _r (kG)	H _C (kOe)	BH(max) MGOe	初期減磁率 (%)
実施例1	7.8	15.9	14.2	0.5
2	7.7	16.0	13.7	0.5
3	7.7	16.0	13.8	0.6
4	7.8	15.6	14.1	0.8
5	7.8	15.9	14.2	0.6
6	7.7	15.7	13.9	0.7
7	7.7	15.7	13.7	0.7
8	7.6	15.7	13.4	0.8
9	7.6	15.5	13.4	0.9
10	7.7	15.7	13.8	0.7
11	7.6	15.5	13.3	0.8
12	7.7	15.2	13.7	1.0
比較例1	7.1	14.8	11.6	1.2
2	6.7	14.1	10.1	1.4
3	5.6	12.5	6.8	1.9
4	4.9	11.8	4.9	2.4
5	4.4	10.2	3.9	3.5
6	4.3	7.9	3.6	8.3
7	4.3	7.2	3.6	14.7
8	4.1	6.0	3.1	19.5

【0043】

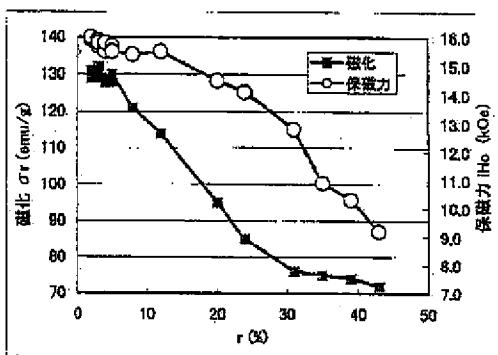
【発明の効果】以上説明したように、本発明に従うと希土類一鉄一窒素系系磁粉の磁気特性、防錆性、耐熱性を改良でき、それを使用したプラスチック磁石の磁気特性*

*が改良され、特に初期減磁率の改善の効果は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁気特性と変化率 τ の関係を示す特性図。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA001 AB021 AC011 AC061
AC071 AC081 BB021 BB031
BB061 BB071 BB121 BB181
BB221 BB231 BB241 BC061
BD061 BD121 BD141 BD151
BD161 BE041 BG101 BN121
BN151 CB001 CC031 CC071
CC161 CC181 CD001 CF011
CF041 CF061 CF071 CF101
CF161 CF211 CG001 CH071
CH091 CH121 CK021 CL011
CL031 CL051 CL061 CL071
CL081 CM021 CM041 CN011
CP031 DE116 EX027 EX037
EX067 EX077 EZ007 FB076
FB086 FD070 GR02
4K018 BA18 BC28 BC29 BD01
5E040 AA03 AA19 BB04 BB05 BC05
CA01 HB14 NN05 NN15 NN17

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成15年9月12日(2003.9.12)

【公開番号】特開2002-8911(P2002-8911A)

【公開日】平成14年1月11日(2002.1.11)

【年通号数】公開特許公報14-90

【出願番号】特願2000-188205(P2000-188205)

【国際特許分類第7版】

H01F 1/06

B22F 1/02

C08K 9/04

C08L 101/00

H01F 1/053

1/08

【F I】

H01F 1/06 A

B22F 1/02 B

C

C08K 9/04

C08L 101/00

H01F 1/08 A

1/04 A

【手続補正書】

【提出日】平成15年6月6日(2003.6.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】希土類-鉄-窒素系磁粉粒子およびそれを用いたプラスチック磁石

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類-鉄-窒素系磁粉粒子であって、粒子表面に次式で定義される変化率rが5%以下となるリン酸系化合物被膜を有する希土類-鉄-窒素系磁粉粒子。

変化率(%) r = (pH(5) - 2) / 2 × 100

但し、pH(5)は、pHの値(水素イオン濃度の対数の負の値)が2となるように調製されたリン酸化合物水溶

液1.0gに磁性粉末5gを混合して5分経過した後に示すスラリーのpHの値である。

【請求項2】前記リン酸系化合物被膜は、前記磁粉粒子1.00重量部に対して0.05~3重量部の範囲である請求項1記載の希土類-鉄-窒素系磁粉粒子

【請求項3】さらに粒子表面に酸化珪素膜を有する請求項1または2記載の希土類-鉄-窒素系磁粉粒子

【請求項4】前記リン酸化合物は、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、イソデシルリン酸、ブチルリン酸、モノイソプロピルリン酸、プロピルリン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、ヒドロキシメチルアクリレートアシドホスフェート、ヒドロキシメチルメタクリレートアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)アクリレートアシドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシドホスフェートの群から選択される少なくとも1種である請求項1乃至3記載の希土類-鉄-窒素系磁粉粒子。

【請求項5】請求項1乃至4記載の希土類-鉄-窒素系磁粉粒子と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー等の少なくとも1種とが混和されてなるプラスチック磁石。